

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 8 年 5 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 1 4 4 8 0 8 号

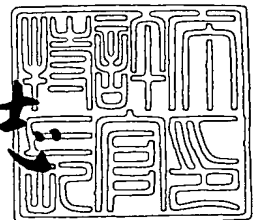
出 願 人  
Applicant (s):

東京応化工業株式会社

1 9 9 9 年 3 月 2 6 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 1 7 7 4 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOK98-009

【提出日】 平成10年 5月26日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿

【国際特許分類】 H01B 3/00  
H01L 21/00

【発明の名称】 シリカ系被膜形成用塗布液及びその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 渋谷 達彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 萩原 嘉男

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 中根 久

【代理人】

【識別番号】 100071825

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿形 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100095153

【弁理士】

【氏名又は名称】 水口 崇敏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033547

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ系被膜形成用塗布液及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアルコキシシラン化合物の塩基性加水分解縮合生成物を、 $\text{SiO}_2$  換算濃度 5～25 重量%の割合で含有する有機溶剤溶液からなるシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 2】 ポリアルコキシシラン化合物がテトラ低級アルコキシシラン、トリ低級アルコキシシラン及びモノ低級アルキルトリ低級アルコキシシランの中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載のシリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項 3】 ポリアルコキシシラン化合物を第一有機溶剤に溶解して、 $\text{SiO}_2$  換算濃度 1～5 重量%の溶液を調製し、次いでこれを塩基性触媒の存在下加水分解縮合させたのち、第二有機溶剤により置換し、 $\text{SiO}_2$  換算濃度 5～25 重量%に調整することを特徴とするシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法。

【請求項 4】 塩基性触媒がアンモニア水又は有機アミンである請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 塩基性触媒の使用量が、ポリアルコキシシラン化合物 1 モルに対し、 $10^{-2}$ ～ $10^{-4}$ モルである請求項 3 又は 4 記載の製造方法。

【請求項 6】 第一有機溶剤がアルコール系溶剤であり、第二有機溶剤が非プロトン性有機極性溶剤である請求項 3 ないし 5 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜などとして有用な誘電率の低いシリカ系被膜形成用塗布液及びこのものを効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜には、通常

シリカ系被膜が用いられている。そして、このような用途に用いられるシリカ系被膜を形成させる方法としては、例えば化学的気相成長法（CVD法）や塗布法などが知られている。

【0003】

CVD法によるシリカ系被膜は、特殊な装置を用いて、基板表面にシリカ又は必要に応じてリンやホウ素を含有させたシリカを蒸着、成長させることにより形成され、一方、塗布法によるシリカ系被膜は、一般に、アルコキシシランの酸触媒による加水分解縮合生成物を含有する有機溶剤溶液からなる塗布液を基板上に塗布し、焼成することにより形成される。

【0004】

しかしながら、近年、半導体素子のますますの多層化、微細化に伴い、配線容量による信号伝達時間が遅延し、超LSIの高速化が阻害されるという問題が生じている。そこで、このような問題を解決するために、誘電率の低い材料を層間絶縁膜として用いることが、最近多数提案されている。

【0005】

例えば、CVD法により形成されたフッ素原子を含むSiOF膜が提案されている。しかしながら、このSiOF膜の形成には高価な装置を必要とし、コストが高くつくのを免れない上、該SiOF膜は反応性の高いSi-F結合を含んでおり、これが水と反応してSi-OHが形成されるため、比誘電率は3.3程度が限界であるといわれている。

【0006】

また、塗布法に用いられるSOG材料として、比較的誘電率の低いジメチルアルコキシシランの加水分解縮合物やメチルシルセスキオキサンのようなメチルポリシロキサンや水素シルセスキオキサンが提案されているが、これらの比誘電率は、それぞれ約2.8及び3.3が限界であり、それ以下にすることは困難である。そして、ますます多層化、微細化が必要とされる半導体素子においては、このような材料では、まだ誘電率が高く、十分に満足しうるものとはいえない。

【0007】

これまで、ポリアルコキシシラン化合物を塩基性触媒により加水分解縮合して

、合成樹脂ゴム用充填剤として用いられるポリメチルシルセスキオキサン粉末や（特開昭54-72300号公報、特開平2-209927号公報）、塗料組成物（特開平2-672号公報）を製造することは知られているが、半導体素子用シリカ系被膜を得る方法は全く知られていない。

【0008】

また、トリアルコキシシランの初期加水分解縮合物をアルカリ触媒でさらに縮合させる超高分子量ポリオルガノシルセスキオキサンを製造する方法（特開平5-125187号公報）や、アルコキシシランをアルカリ触媒の存在下で加水分解し、さらに該部分加水分解液を酸触媒下で加水分解する二段階の加水分解を行うことにより、低誘電率の絶縁膜を製造する方法も提案されているが、これらの方法では、安定したシリカ系被膜は得られないし、また得られたとしても比誘電率はせいぜい3.8であり、比誘電率が2.5以下のシリカ系被膜は得られない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜などとして有用な誘電率の低い、特に比誘電率が2.5以下程度のシリカ系被膜形成用塗布液、及びそれを効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、誘電率が低く、半導体素子用として適したシリカ系被膜を形成しうる塗布液について鋭意研究を重ねた結果、ポリアルコキシシラン化合物の塩基性加水分解縮合生成物を特定の濃度で含有する有機溶剤溶液がその目的に適合しうること、そしてこのものは、ポリアルコキシシラン化合物を特定の濃度で第一有機溶剤に溶解させ、塩基性触媒の存在下加水分解縮合させたのち、第二有機溶剤で置換し、濃度調整することにより、効率よく得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、ポリアルコキシシラン化合物の塩基性加水分解縮合生成物を、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 5～25 重量%の割合で含有する有機溶剤溶液からなるシリカ系被膜形成用塗布液を提供するものである。

また、このシリカ系被膜形成用塗布液は、本発明に従えば、ポリアルコキシシラン化合物を第一有機溶剤に溶解して、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 1～5 重量%の溶液を調製し、次いでこれを塩基性触媒の存在下加水分解縮合させたのち、第二有機溶剤により置換し、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 5～25 重量%に調整することにより、製造することができる。

【0012】

#### 【発明の実施の形態】

本発明において用いられるポリアルコキシシラン化合物とは、ケイ素原子に結合したアルコキシル基を少なくとも 2 個有するシラン化合物のことである。

このようなシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラ低級アルコキシシラン類や、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノメチルジメトキシモノエトキシシラン、モノエチルジメトキシモノエトキシシランなどのモノ低級アルキルトリ低級アルコキシシラン類や、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、モノメチルモノエチルジメトキシシラン、モノメチルモノエチルジエトキシシランなどのジ低級アルキルジ低級アルコキシシラン類や、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシランなどのトリ低級アルコキシシラン類などが挙げられる。

【0013】

これらの中で、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラ低級アルコキシシラン類、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのトリ低級アルコキシシラン類及びモノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシランなどのモノ低級アルキルトリ低級アルコキシシラン類が好ましく、こ

れらを用いることにより、より低誘電率のシリカ系被膜が得られる。

本発明においては、上記シラン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】

本発明のシリカ系被膜形成用塗布液は、前記ポリアルコキシシラン化合物の塩基性加水分解縮合生成物を、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度5～25重量%の割合で含有する有機溶剤溶液からなるものであって、以下に示す方法により、効率よく製造することができる。

【0015】

まず、前記ポリアルコキシシラン化合物を第一有機溶剤に溶解して、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度1～5重量%の溶液を調製する。 $\text{SiO}_2$ 換算濃度を1～5重量%の範囲に限定したのは、下記の理由による。従来の酸触媒下での加水分解反応においては、水素イオンによる求電子置換反応により、加水分解反応が開始され、水酸基を1つ又は2つ有するシラノールが生成し、これが脱水縮合していくため、2000～5000程度の比較的重量平均分子量の小さい部分加水分解物が生成しやすい。これに対し、塩基性触媒下での加水分解反応においては、水酸イオンによる求核置換反応により、加水分解反応が開始され、水酸基4個を有するシラノールが生成しやすく、これが脱水縮合反応を容易に引き起こし、数万ないし数十万程度の重量平均分子量の大きなポリマーが生成するため、ゲル化しやすい。したがって、ポリアルコキシシラン化合物を、前記範囲のように低濃度で仕込み、穏やかに反応させることで、ゲル化が防止され、経時安定性に優れるものが得られる。

【0016】

また、この際用いられる第一有機溶剤としては、シラン化合物、水及び塩基性触媒を共に溶解することができ、しかも加水分解反応及びそれに続く脱水縮合反応に支障のないものであればよく、特に制限はない。このようなものとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール類や、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類や、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール又はそのモノメチ



ルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、モノメチルエーテルアセテート、モノエチルエーテルアセテートなどの多価アルコール類及びその誘導体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でアルコール系溶剤が好適である。

【0017】

次に、該ポリアルコキシシラン化合物を、塩基性触媒の存在下に加水分解縮合させる。この際、穏やかに反応させるためには、塩基性触媒の量も重要であり、本発明においては、ポリアルコキシシラン化合物1モルに対し、通常 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ モル、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-4}$ モルの割合で塩基性触媒が用いられる。この塩基性触媒としては、形成されるシリカ被膜が半導体素子の製造に使用されることから、ナトリウム、カリウムなどの半導体素子に悪影響を及ぼす金属イオンを含まない塩基が用いられる。このような塩基としては、アンモニア水及び有機アミンがあり、この有機アミンとしては、アニリン、N-メチルアニリンなどの芳香族アミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどの脂肪族低級第三級アミンが好適である。この塩基は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】

加水分解縮合反応は、第一有機溶剤中において、前記シラン化合物を水及び上記塩基性触媒と接触させることにより行われる。この際の水の量は、用いるシラン化合物中のアルコキシ基の数に応じて変わるが、通常シラン化合物1モルに対し、2.0~20モル、好ましくは4.0~10モルの範囲で選ばれる。

この加水分解縮合反応は、室温下で行ったのち、1日ないし2週間程度室温で熟成させるのが好ましい。

【0019】

このようにして、加水分解及び脱水縮合反応させたのち、ゲル化防止のために、第二有機溶剤により溶剤置換して、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度の高い、すなわち $\text{SiO}_2$

換算濃度 5～25 重量%の本発明のシリカ系被膜形成用塗布液を調製する。この際用いられる第二有機溶剤としては、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びこれらの混合物などの非プロトン性有機極性溶剤が好適である。

【0020】

このようにして調製された本発明のシリカ系被膜形成用塗布液を用い、シリカ系被膜を形成させるには、以下に示す方法を用いるのが有利である。

まず、本発明のシリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布、乾燥して塗膜を形成する。この際用いる基板としては特に制限はなく、形成されるシリカ系被膜の用途に応じて適宜選択される。例えば層間絶縁膜とする場合は、シリコンウエーハ上にアルミニウムなどの金属配線層を有するものを、中間膜の場合は多層レジスト法における下層レジストを、平坦化膜とする場合はシリコンウエーハ上に金属配線層とその上にCVD法などによる層間絶縁膜を有するもの又はシリコンウエーハ上に多結晶シリコン層からなる配線層が設けられたものをそれぞれ用いることができる。

【0021】

このような基板上に、該塗布液を塗布する方法としては、例えばスプレー法、スピコート法、ディップコート法、ロールコート法など、任意の方法を用いることができるが、半導体素子製造には、通常スピコート法が用いられる。

【0022】

また、乾燥処理は、塗布液中の溶媒が揮散して塗膜が形成されればよく、その手段、温度、時間などについては特に制限はないが、一般的には、80～300℃程度のホットプレート上にて数分間程度加熱すればよい。好ましくは、数段階で、段階的に昇温するのが有利である。具体的には、大気中又は窒素などの不活性ガス雰囲気下、80～100℃程度のホットプレート上で30秒～2分間程度第1回目の乾燥処理を行ったのち、120～170℃程度で30秒～2分間程度第2回目の乾燥処理を行い、さらに190～300℃程度で30秒～2分間程度第3回目の乾燥処理を行う。

このように、数段階の段階的な乾燥処理を行うことにより、形成された塗膜の

表面が均一なものとなる。

【0023】

次に、このようにして形成された乾燥塗膜を、窒素などの不活性ガス雰囲気下又は大気中などの酸素含有ガス雰囲気下で、好ましくは350℃以上、より好ましくは350～800℃の範囲の温度において、焼成処理する。この焼成処理温度が350℃未満では焼成が不十分でシリカ系被膜が得られにくい。また、焼成処理温度の上限は、本発明に係るシリカ系被膜を用いて最終的に製造される半導体素子に依存する。例えばアルミニウム配線層上にシリカ系被膜を設ける場合には、500℃を上限とするのが望ましい。

【0024】

このようにして、比誘電率2.5以下程度の誘電率の低いシリカ系被膜が形成される。この被膜の厚さは、該シリカ系被膜の用途などに応じて適宜選択されるが、一般的には0.2～1.0 μm程度である。

【0025】

【発明の効果】

本発明によれば、半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜などとして有用な誘電率の低い、特に比誘電率2.5以下程度のシリカ系被膜形成用塗布液が効率よく得られる。

【0026】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0027】

実施例1

純水36.0g(2.0モル)と28重量%のアンモニア水69.47 μgをメタノール887.9gに溶解し、かきまぜ、均一な溶液とした。次いで、これにシラン化合物として、SiO<sub>2</sub>換算濃度が3重量%となるようにテトラメトキシシラン76.10g(0.5モル)をゆっくりかきまぜながら滴下したのち、約5時間かきまぜ、その後室温で2日間静置させた。次いで、N-メチルピロリ

ドンを加えてから、ロータリーエバポレーターにてメタノールを蒸発させ、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度 10 重量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

次に、この塗布液を、シリコンウエーハ上にスピナーにより塗布し、ホットプレートで 80℃、150℃及び 200℃で順次それぞれ 1 分間乾燥させて塗膜を得たのち、窒素雰囲気にて 400℃で 30 分間焼成することにより、厚さ 0.4  $\mu\text{m}$ のシリカ系被膜を形成させた。

このようにして形成されたシリカ系被膜の比誘電率は 2.2 であった。

#### 【0028】

##### 実施例 2

実施例 1 において、純水の量を 27.0 g に、メタノールの量を 905.9 g に変え、かつシラン化合物としてモノメチルトリメトキシシラン 68.10 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{SiO}_2$ 換算濃度 10 重量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

次に、この塗布液を用い、実施例 1 と同様にしてシリカ系被膜を形成させたところ、このシリカ系被膜の比誘電率は 2.3 であった。

#### 【0029】

##### 実施例 3

実施例 1 において、純水の量を 27.0 g に、メタノールの量を 890.9 g に変え、かつシラン化合物としてトリエトキシシラン 82.15 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{SiO}_2$ 換算濃度 10 重量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

次に、この塗布液を用い、実施例 1 と同様にしてシリカ系被膜を形成させたところ、このシリカ系被膜の比誘電率は 2.2 であった。

#### 【0030】

##### 比較例

モノメチルトリエトキシシランを酸触媒下、加水分解して得られたラダー型加水分解縮合生成物をエタノールに溶解した固形分濃度 10 重量%のシリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

次に、この塗布液を用い、実施例 1 と同様にしてシリカ系被膜を形成させたと

ころ、このシリカ系被膜の比誘電率は2.8であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜などとして有用な誘電率の低いシリカ系被膜形成用塗布液及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリアルコキシシラン化合物を第一有機溶剤に溶解して、 $\text{SiO}_2$  換算濃度 1～5 重量%の溶液を調製し、次いでこれを塩基性触媒の存在下加水分解縮合させたのち、第二有機溶剤により置換し、 $\text{SiO}_2$  換算濃度 5～25 重量%に調整することにより、シリカ系被膜形成用塗布液を製造する。

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000220239

【住所又は居所】

神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地

【氏名又は名称】

東京応化工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100071825

【住所又は居所】

東京都港区新橋 2 丁目 12 番 5 号 池伝ビル 3 階  
阿形特許事務所

【氏名又は名称】

阿形 明

【選任した代理人】

【識別番号】

100095153

【住所又は居所】

東京都港区新橋 2 丁目 12 番 5 号 池伝ビル 3 階  
阿形特許事務所

【氏名又は名称】

水口 崇敏

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名 東京応化工業株式会社